


CATALYST MATERIAL AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

Publication number: JP2004174490 (A)

Also published as:

Publication date: 2004-06-24

 JP3812565 (B2)

Inventor(s): IWAKUNI HIDEJI; TAKAMI AKIHIDE

Applicant(s): MAZDA MOTOR

Classification:

- international: F01N3/08; B01D53/94; B01J23/63; B01J37/03; B01J37/04;
F01N3/10; F01N3/20; F01N3/28; F01N3/08; B01D53/94;
B01J23/54; B01J37/00; F01N3/10; F01N3/20; F01N3/28; (IPC1-
7): B01J23/63; B01D53/94; B01J37/03; B01J37/04; F01N3/08;
F01N3/10; F01N3/20; F01N3/28

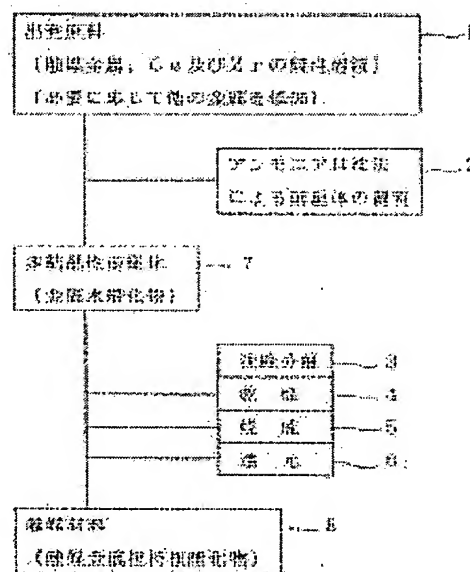
- European:

Application number: JP20030379839 20031110

Priority number(s): JP20030379839 20031110; JP20020330742 20021114

Abstract of JP 2004174490 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the performance of a catalyst by obtaining a catalyst material which contains Ce, Zr and a catalytic metal except Ce and Zr and in which each component is homogeneously dispersed.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-174490

(P2004-174490A)

(43) 公開日 平成16年6月24日(2004.6.24)

(51) Int. Cl.⁷

F 1

テーマコード (参考)

B 01 J 23/63

B 01 J 23/56

3 O 1 A

3 G O 9 1

B 01 D 53/94

B 01 J 37/03

Z A B B

4 D O 4 8

B 01 J 37/03

B 01 J 37/04

1 O 2

4 G O 6 9

B 01 J 37/04

F O 1 N 3/08

A

F O 1 N 3/08

F O 1 N 3/10

A

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-379839 (P2003-379839)

(22) 出願日 平成15年11月10日 (2003.11.10)

(31) 優先権主張番号 特願2002-330742 (P2002-330742)

(32) 優先日 平成14年11月14日 (2002.11.14)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000003137

マツダ株式会社

広島県安芸郡府中町新地3番1号

(74) 代理人 100077931

弁理士 前田 弘

(74) 代理人 100094134

弁理士 小山 廣毅

(74) 代理人 100110939

弁理士 竹内 宏

(74) 代理人 100113262

弁理士 竹内 祐二

(74) 代理人 100115059

弁理士 今江 克実

(74) 代理人 100117710

弁理士 原田 智雄

最終頁に続く

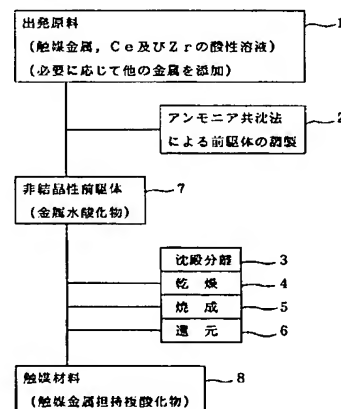
(54) 【発明の名称】 触媒材料、及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 Ce γ 、Zr γ 、Ce及びZr以外の触媒金属 γ を含み、且つ各成分が均質に分散している触媒材料を得て、触媒性能の向上を図る。

【解決手段】 Ce、Zr及び触媒金属の各イオンを含む酸性溶液を調製するステップ1と、この酸性溶液とアンモニア水とを混合して上記Ce、Zr及び触媒金属を水酸化物として共沈させるステップ2と、この沈殿物を焼成して上記Ce、Zr及び触媒金属を含む複酸化物を得るステップ3とを備え、上記共沈ステップ2では、上記酸性溶液とアンモニア水との混合を2分以内に完了させる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Ceと、Zrと、Ce及びZr以外の触媒金属とを含む触媒材料の製造方法であって

上記Ce、Zr及び触媒金属の各イオンを含む酸性溶液を調製するステップと、
上記酸性溶液とアンモニア水とを混合して上記Ce、Zr及び触媒金属を水酸化物として共沈させるステップと、

得られた沈殿物を焼成して上記Ce、Zr及び触媒金属を含む複酸化物を得るステップとを備え、

上記共沈ステップでは、上記酸性溶液とアンモニア水との混合を2分以内に完了させることを特徴とする触媒材料の製造方法。 10

【請求項 2】

請求項 1 において、

上記触媒金属がRnであることを特徴とする触媒材料の製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 において、

上記酸性溶液を調製するステップでは、さらにNdイオンを含ませ、Ce、Zr、Nd及び上記触媒金属を含む複酸化物を得ることを特徴とする触媒材料の製造方法。

【請求項 4】

Ceイオン、Zrイオン、並びにCe及びZr以外の触媒金属のイオンを含む酸性溶液とアンモニア水とを2分以内に混合が完了するように混合し、得られた沈殿物を焼成してなることを特徴とする、上記Ce、Zr及び触媒金属を含む複酸化物の触媒材料。 20

【請求項 5】

Ceと、Zrと、Ce及びZr以外の触媒金属とを含む触媒材料であって、

上記Ce及びZrは、結晶子径10～30nmの複酸化物を形成し、

上記触媒金属の少なくとも一部は、上記複酸化物の結晶格子又は原子間に存在することを特徴とする触媒材料。

【請求項 6】

請求項 4 又は 5 において、

上記複酸化物におけるジルコニア成分の比率が20～30質量%又は65～90質量%であることを特徴とする触媒材料。 30

【請求項 7】

Rnが結晶格子又は原子間に存在する酸素吸蔵材とアルミナとを含有する触媒材料であって、

上記酸素吸蔵材は、Ce、Zr及びRnの各イオンを含む酸性溶液を調製するステップと、この酸性溶液とアンモニア水とを2分以内に混合が完了するように混合して沈殿物を得るステップと、上記沈殿物を焼成するステップとを経て生成され、温度500℃の酸素過剰雰囲気において酸素を吸蔵させたときの吸蔵開始後0.4秒を経過した時点から1.0秒を経過するまでの酸素吸蔵速度が120 $\mu\text{mol O/sec} \cdot \text{g}$ 以上であることを特徴とする触媒材料。 40

【請求項 8】

請求項 7 において、

上記酸素吸蔵速度の最高値が140 $\mu\text{mol O/sec} \cdot \text{g}$ 以上であることを特徴とする触媒材料。

【請求項 9】

請求項 7 又は請求項 8 において、

上記酸素吸蔵材は、上記酸性溶液を調製するステップにおいてさらにNdイオンを含ませて生成され、Ce、Zr及びNdを有し且つ結晶格子又は原子間にRnが存在する複酸化物であることを特徴とする触媒材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は触媒材料及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般に触媒材料は、触媒金属がサポート材に対して含浸法等によって外側から担持されている。例えば、自動車の排ガスを浄化するための三元触媒は、サポート材としてのアルミナ及びセリアを担体にコーティングした後、Pt、Pd、Rh等の触媒金属を当該コート層に含浸させて焼成することによって形成されている。セリアは、三元触媒においては酸素吸蔵材として働き、当該触媒が有効に働く空燃比領域を拡大するが、耐熱性が低いという問題がある。

10

【0003】

これに対して、触媒の耐熱性向上のために、上記アルミナとセリアとジルコニアとを複合させた複合酸化物を触媒金属のサポート材として用いることが知られている（特許文献1参照）。この複合酸化物は、ペーマイトアルミナ、硝酸セリウム及び硝酸ジルコニウムの混合溶液をアンモニア溶液中に攪しながら徐々に滴下し、中和し、pHを9.3にし、得られた沈殿物の熟成、水洗、過、乾燥及び焼成の各ステップを経て製造されている。そして、この複合酸化物を活性アルミナと共にハニカム担体にウォッシュコートし、乾燥及び焼成後、当該コート層に貴金属溶液を含浸させ、乾燥及び焼成を施すことによって、三元触媒が得られている。

20

【0004】

また、Ce、Zr及びAlを含む複合酸化物を得るにあたり、Ce、Zr及びAlの各イオンを含む酸性溶液を調製し、この酸性溶液とアンモニア水とを回転円板上に同時に注いでこの両液を1秒以内に均一に混合することにより複合酸化物前駆体を生成し、この前駆体を乾燥・焼成することが知られている（特許文献2参照）。

【0005】

また、Ceと、Zrと、Ce及びZr以外の触媒金属とを含む触媒材料（酸化物）も知られている（特許文献3参照）。この触媒材料は、硝酸セリウム溶液と硝酸ジルコニウム溶液と貴金属溶液（例えば硝酸パラジウム溶液）との混合溶液にアンモニア水を加え、共沈によって得られた沈殿物を過し、洗浄乾燥した後、焼成することによって得られている。

30

【特許文献1】特開平11-130436号公報（段落0031、0032）

【特許文献2】特開平10-182155号公報（段落0049～0052）

【特許文献3】特開2000-300989号公報（段落0012、0016）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、上述のアルミナとセリアとジルコニアとを複合させた複合酸化物を生成した後、これに触媒金属を担持する方法では、触媒金属が複合酸化物の表面で凝集したり粒状化したりして、その分散状態が均一なものにならず、触媒性能の向上、耐熱性の向上が難しい。

40

【0007】

一方、上述の共沈法によって得られた触媒材料の場合、触媒金属を後から担持させる必要はないが、Ce、Zr、触媒金属といった多成分系の場合、上記混合溶液へのアンモニア水の滴下によって、先に沈殿するものと後から沈殿するものとに分かれ、均質な沈殿物が得られない。このため、得られる触媒材料の性能を向上させることが難しい。

【0008】

これに対して、アンモニア水に上記混合溶液を滴下することもあるが、液滴自体にもある程度の大きさがあるから、液滴表面が混合溶液に接触した際に生ずる沈殿物と、その後が生ずる沈殿物とは成分濃度が異なり、先の場合と同様に均質な沈殿物、ひいて

50

は均質で高性能の触媒材料を得ることが難しい。

【0009】

すなわち、本発明の課題は、Ceと、Zrと、Ce及びZr以外の触媒金属とを含み、且つ各成分が均質に分散している触媒材料を得て、触媒性能の向上を図ることにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、このような課題に対して、Ce、Zr及び触媒金属の各イオンを含む酸性溶液とアンモニア水とを素早く混合することにより、均質な沈殿物を得るようにした。

【0011】

すなわち、本発明は、Ceと、Zrと、Ce及びZr以外の触媒金属とを含む触媒材料の製造方法であって、

上記Ce、Zr及び触媒金属の各イオンを含む酸性溶液を調製するステップと、

上記酸性溶液とアンモニア水とを混合して上記Ce、Zr及び触媒金属を水酸化物として共沈させるステップと、

得られた沈殿物を焼成して上記Ce、Zr及び触媒金属を含む複酸化物を得るステップとを備え、

上記共沈ステップでは、上記酸性溶液とアンモニア水との混合を2分以内に完了させることを特徴とする。

【0012】

このように、本発明によれば、上記酸性溶液とアンモニア水との混合を素早く行なうようにしたから、得られる沈殿物は各成分が比較的均質に混じり合ったものになり、触媒材料の性能向上に有利になる。

【0013】

すなわち、得られる触媒材料は触媒金属の分散度が高くなるから、触媒金属の量を節約しながら触媒活性を向上させる上で有利になるとともに、高温に晒されたときの触媒金属のシンタリングが抑制される。特に、触媒金属の少なくとも一部は、Ce及びZrの複酸化物の結晶格子又は原子間に組み込まれた状態になり、つまり、当該複酸化物に強く結合した状態になり、シンタリングし難くなる。また、この結晶格子又は原子間に組み込まれた触媒金属が立体障害となって当該複酸化物自体のシンタリングを抑制するようになる。

【0014】

また、得られる触媒材料はCeとZrとを含む複酸化物であるから、酸素吸蔵能が得られ、三元触媒或いはNOx浄化触媒として有効に働く。

【0015】

上記酸性溶液とアンモニア水とを素早く混合するには、例えば酸性溶液を激しく攪しながら、これにアンモニア水を加えるようにすればよい。その場合、アンモニア水を酸性溶液に対して一気に加えて混合を例えば数秒以内に完了することが好ましい。或いは、上記酸性溶液とアンモニア水とを回転するカップ状の混合機に同時に供給して素早く混合するようにすればよい。

【0016】

上記触媒金属としては貴金属を採用することができ、例えば三元触媒として用いる場合にはRhを採用すると、少量のRh担持量で高い触媒活性を得ることができ、低温活性の向上に有利になる。

【0017】

上記酸性溶液を調製するステップでは、さらにNdイオンを含ませ、Ce、Zr、Nd及び上記触媒金属を含む複酸化物を得ることができる。Ndを含ませたことにより、触媒材料の低温活性の向上及び耐熱性の向上に有利になる。

【0018】

また、この出願の他の発明は、Ceイオン、Zrイオン、並びにCe及びZr以外の触媒金属のイオンを含む酸性溶液とアンモニア水とを2分以内に混合が完了するように混合し、得られた沈殿物を焼成してなることを特徴とする、Ce、Zr及び触媒金属を含む複酸

化物の触媒材料である。

【0019】

上述の説明から明らかなように、本発明に係る触媒材料であれば、触媒の低温活性の向上、耐熱性の向上に有利になる。

【0020】

また、この出願の他の発明は、Ceと、Zrと、Ce及びZr以外の触媒金属とを含む触媒材料であって、

上記Ce及びZrは、結晶子径10～30nmの複酸化物を形成し、

上記触媒金属の少なくとも一部は、上記複酸化物の結晶格子又は原子間に存在すること

【0021】

を特徴とする。
このように、複酸化物の結晶子径が小さいから、その二次粒子も小さなものになり、その表面積が大きくなることにより、触媒活性の向上に有利になる。また、触媒金属の少なくとも一部は、上記複酸化物の結晶格子又は原子間に存在するから、該触媒金属のシンタリング防止或いは当該複酸化物のシンタリング防止に有利になり、耐熱性の向上が図れる。

【0022】

上記複酸化物におけるジルコニア成分の比率は20～30質量%又は65～90質量%であることが好ましい。これにより、当該触媒材料を三元触媒に利用したときの低温活性の向上、高温での浄化率の向上が図れる。

【0023】

この出願の他の発明は、Rnが結晶格子又は原子間に存在する酸素吸蔵材とアルミナとを含有する触媒材料であって、

上記酸素吸蔵材は、Ce、Zr及びRnの各イオンを含む酸性溶液を調製するステップと、この酸性溶液とアンモニア水とを2分以内に混合が完了するように混合して沈殿物を得るステップと、上記沈殿物を焼成するステップとを経て生成され、温度500℃の酸素過剰雰囲気において酸素を吸蔵させたときの吸蔵開始後0.4秒を経過した時点から1.0秒を経過するまでの酸素吸蔵速度(1秒間での試料1gあたりの酸素原子の吸蔵モル数)が120 $\mu\text{mol O/sec} \cdot \text{g}$ 以上であることを特徴とする。

【0024】

上記酸素吸蔵材の酸素吸蔵速度の最高値は140 $\mu\text{mol O/sec} \cdot \text{g}$ 以上であることが好ましい。

【0025】

すなわち、上述の如きステップを経て生成された酸素吸蔵材は、その内部の結晶格子又は原子間にRnが存在したものになり、後述する実施例で明らかなように、Ce及びZrを有する複酸化物にRnを後から担持した酸素吸蔵材に比べて、酸素吸蔵速度が速やかに高くなり、その最高値も高くなるとともに、酸素吸蔵量も多くなる。その理由は明確ではないが、酸素吸蔵材に接触する酸素は酸素イオンの形で吸蔵材内部の酸素欠損部に取り込まれるところ、吸蔵材表面側から内部への酸素イオンの移動を、該吸蔵材内部に存するRnが助けられていると考えられる。

【0026】

つまり、吸蔵材内部のRnが吸蔵材表面側から酸素イオンを取り込む働きをし、そのために、その酸素イオンは当該Rnが存在する位置近傍の酸素濃度が低い部位(酸素欠損部)に移動し易くなっている、そして、Rnが吸蔵材内部に分散して存在することにより、酸素イオンはRnを介して吸蔵材内部に言わばホッピングしていく、と考えられる。このため、吸蔵材内部の酸素欠損部の利用効率が高まり、酸素吸蔵速度が速やかに高くなり、且つその最高値が高くなるとともに、酸素吸蔵量も多くなっていると考えられる。

【0027】

従って、本発明によれば、エンジンの空燃比を変動させて酸素吸蔵材に酸素吸蔵・放出を行なわせることによって排気ガス浄化触媒を有効に動かせるケースにおいて、その空燃

10

20

30

40

50

比制御に対する酸素吸蔵材の酸素吸蔵・放出の応答性が高まるとともに、吸蔵・放出量も多くなり、排気ガス浄化効率を高める上で有利になる。

【0028】

上記酸素吸蔵材は、上記酸性溶液を調製するステップにおいてさらにNdイオンを含ませて生成され、Ce、Zr及びNdを有し且つ結晶格子又は原子間にRnが存在する複酸化物であることが好ましい。これにより、触媒材料の低温活性の向上及び耐熱性の向上に有利になる。

【発明の効果】

【0029】

以上のように本発明によれば、Ce、Zr及び触媒金属の各イオンを含む酸性溶液とアンモニア水とを素早く混合して上記Ce、Zr及び触媒金属を水酸化物として共沈させ、該沈殿物を焼成して上記Ce、Zr及び触媒金属を含む複酸化物を得るようにしたから、上記沈殿物は各成分が比較的均質に混じり合ったものになり、得られる触媒材料は触媒金属の分散度が高いものになって触媒活性の向上に有利になるとともに、耐熱性が高くなる。

【0030】

また、Ce、Zr及びRnの各イオンを含む酸性溶液とアンモニア水とを素早く混合し、得られた沈殿物を焼成して、温度500℃の酸素過剰雰囲気での吸蔵開始後0.4秒～1.0秒の酸素吸蔵速度が120 $\mu\text{mol O/sec}$ ・g以上となるようにした酸素吸蔵材とアルミナとを含有する触媒材料によれば、酸素吸蔵速度が速やかに高くなってエンジンの空燃比制御に対する酸素吸蔵材の酸素吸蔵・放出の応答性が高まり、しかも酸素吸蔵速度の最高値が高くなるとともに、酸素吸蔵・放出量も多くなり、排気ガス浄化効率を高める上で有利になる。

【0031】

また、上記酸性溶液にNdイオンを含ませた場合には、触媒材料の低温活性の向上及び耐熱性の向上にさらに有利になる。

【0032】

また、Ceと、Zrと、Ce及びZr以外の触媒金属とを含む触媒材料であって、上記Ce及びZrは、結晶子径10～30nmの複酸化物を形成し、上記触媒金属の少なくとも一部は、上記複酸化物の結晶格子又は原子間に存在するようにしたものによれば、触媒活性の向上に有利になるとともに、触媒金属のシンタリング防止或いは当該複酸化物のシンタリング防止に有利になり、耐熱性の向上が図れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて詳細に説明する。

【0034】

<触媒材料の製造方法>

図1に本発明に係る触媒材料の製造方法をステップ順に示す。すなわち、符号1の出発原料調製ステップでは、Rnに代表される貴金属等の触媒金属、Ce及びZrを含む酸性溶液を調製する。例えば各金属の硝酸塩の溶液を混合して調製することができる。必要に応じて、Ndなど他の金属を含ませることができる。

【0035】

符号2はアンモニア共沈法による複酸化物前駆体を調製するステップであり、上記出発原料である酸性溶液を攪しながらこれに過剰のアンモニア水を素早く添加混合することにより、或いは上記酸性溶液とアンモニア水とを回転するカップ状の混合機に同時に供給して素早く混合することにより、出発原料の全金属を金属水酸化物として共沈させ、非結晶性前駆体7を得る。

【0036】

符号3の沈殿分離ステップでは、上記共沈を生じた液を一昼夜放置し、上澄み液を除去して得られたケーキを遠心分離器にかけ、水洗する。符号4の乾燥ステップでは、上記水

10

20

30

40

50

洗したケーキを150℃前後の温度に加熱して乾燥させる。符号5の焼成ステップでは、乾燥したケーキを加熱焼成する。この焼成は、当該ケーキを大気雰囲気において例えば400℃の温度に5時間保持した後、500℃の温度に2時間保持することにより行なう。符号6の還元ステップは、焼成物をさらに還元雰囲気において500℃程度の温度に保持することにより行なう。

【0037】

以上により、触媒材料8、すなわち、上記触媒金属を担持した複酸化物が得られる。

【0038】

<複酸化物の構造>

上記複酸化物は、例えば、出発原料の触媒金属としてRnを採用し、他の添加金属としてNdを採用した場合、図2(a)に模式的に示す構造になる。すなわち、Rnは、Ce、Zr及びNdと同じく当該複酸化物の結晶格子点に配置され、換言すれば、 $RnMO_x$ (Mは他の金属原子、xは酸素の原子数)の形になって当該複酸化物に強く結合した状態になる。あるいはRnは当該複酸化物の原子間に配置された状態になる。いずれにしても、Rnが複酸化物の表面及び内部において均一に分散した複酸化物が得られる。

【0039】

図2(b)は、アンモニア共沈法によってCe、Zr及びNdを含む複酸化物を生成した後、この複酸化物にRnを蒸発乾固法によって後担持した場合を示す。この場合は、Rnは Rn_2O_3 の状態では当該複酸化物の表面に不均一に分布した状態になる。従って、Rnと複酸化物との結合は弱く、加熱によりRnが複酸化物の表面上を移動してシンタリングする。

【0040】

これに対して、本発明に係るRn担持複酸化物の場合、図2(a)に示すように、複酸化物の格子点又は原子間に存在するRnは、当該複酸化物との強い相互作用の結果、加熱による移動を生じ難くなる。加えて、複酸化物内部のRnは立体障害として働き、当該複酸化物のシンタリングを抑制すると考えられる。

【0041】

<実施例及び従来例の触媒性能の比較>

－実施例－

オキシ硝酸ジルコニウム、硝酸第一セリウム、硝酸ネオジム(III)含水、及び硝酸ロジウム溶液各々の所定量と水とを混合して合計300mLとし、この混合溶液を室温で約1時間攪拌した。この混合溶液を80℃まで加熱昇温させた後、これと28%アンモニア水50mLとを混合した。この混合は、上記混合溶液及びアンモニア水をそれぞれチューブから高速ディスペンサのカップ内に落とし、回転力及びせん断力によって混合することにより、1秒以内に完了させた。アンモニア水の混合により白濁した溶液を一昼夜放置し、生成したケーキを遠心分離器にかけ、十分に水洗した。この水洗したケーキを約150℃の温度で乾燥させた後、400℃の温度に5時間保持し、次いで500℃の温度に2時間保持するという条件で焼成した。

【0042】

以上により得られた実施例に係る複酸化物は、Rn成分を添加して生成され、上記<複酸化物>の構造で説明した構造となるので、以下では適宜Rnドーパ複酸化物という。このRnドーパ複酸化物のRnを除く組成は、 $Zr_{0.79}Ce_{0.19}Nd_{0.02}O_2$ である。また、Rnドーパ複酸化物におけるRn担持量は0.486質量%である。

【0043】

上記Rnドーパ複酸化物、アルミナ、硝酸ジルコニル及び水の所定量を混合してスラリーを調製し、これにコーゼライト製ハニカム担体を浸漬して引き上げ、余分なスラリーを吹き飛ばして、500℃で2時間の焼成を行なうことにより、実施例に係る触媒を得た。この触媒に対して大気雰囲気において1000℃で24時間保持するエージングを行なった。

【0044】

10

20

30

40

50

上記担体は、直径25.4mm、長さ50mm、1平方インチ(約6.54cm²)当たりのセル数400、相隣るセルを隔てる壁厚6ミル(約0.15mm)である。また、上記触媒における担体1L当たりのRn担持量は0.27gである。

【0045】

ー従来例ー

オキシ硝酸ジルコニウム、硝酸第一セリウム及び硝酸ネオジム(III)含水の各所定量と水とを混合して合計300mLとし、この混合溶液を室温で約1時間攪拌した。この混合溶液を80℃まで加熱昇温させた後、これと28%アンモニア水50mLとを実施例1と同様の方法により混合して、その混合を1秒以内に完了させた。得られた白濁溶液を一昼夜放置し、生成したケーキを遠心分離器にかけ、十分に水洗した。この水洗したケーキを約150℃の温度で乾燥させた後、400℃の温度に5時間保持するという条件で焼成した。得られた複酸化物の組成は、 $\text{Ce}_{0.79}\text{Nd}_{0.19}\text{O}_2$ である。

【0046】

上記複酸化物の所定量に水を加え、これに硝酸ロジウム溶液の所定量を加え、加熱して溶液を飛ばした。乾燥後、500℃で2時間の焼成を行なって、従来例に係るRn担持複酸化物を得た。このように複酸化物を生成した後にRnを担持したものを以下では適宜Rn後担持複酸化物という。このRn後担持複酸化物におけるRn担持量は0.486質量%である。

【0047】

上記Rn後担持複酸化物、アルミナ、硝酸ジルコニル及び水の所定量を混合してスラリーを調製し、上記実施例と同じ条件及び方法により従来例に係る触媒を得た。また、この触媒に対して実施例と同じエージングを行なった。この触媒における担体1L当たりのRn担持量は実施例と同じく0.27gである。

【0048】

ー触媒性能評価ー

モデルガス流通反応装置及び排気ガス分析装置を用いて、上記実施例及び従来例の各触媒(上記エージング後のものをモデルガス流通反応装置に取り付け、空燃比リッチのモデルガス(温度600℃)を10分間流した後のもの)のHC、CO及びNOxの浄化に関するライトオフ温度T50及び高温浄化率C500を測定した。T50は、触媒に流入するモデルガス温度を常温から漸次上昇させていき、浄化率が50%に達したときの触媒入口のガス温度である。C500は触媒入口ガス温度が500℃のときの浄化率である。モデルガスは、 $A/F=14.7 \pm 0.9$ とした。すなわち、 $A/F=14.7$ のメインストリームガスを定常的に流しつつ、所定量の変動用ガスを1Hzでパルス状に添加することにより、 A/F を ± 0.9 の振幅で強制的に振動させた。空間速度SVは60000h⁻¹、昇温速度は30℃/分である。

【0049】

T50の結果を図3に示す。HC、CO及びNOxいずれの浄化に関しても実施例触媒の方が従来例触媒よりも低いT50になっている。なお、実施例触媒及び従来例触媒についてエージング前のフレッシュ時のT50も測定したが、両者に大差はないものの、HC及びNOxに関しては従来例触媒の方が実施例触媒よりも少し低かった。

【0050】

C500の結果を図4に示す。HC及びCOの浄化率に関しては実施例触媒と従来例触媒との間で大差はないが、NOxの浄化率に関しては実施例触媒の方が従来例触媒よりも5%程度高くなっている。なお、フレッシュ時のC500も測定したが、両者に大差はないものの、従来例触媒の方が実施例触媒よりも若干高かった。

【0051】

以上の結果から、実施例触媒は耐熱性に優れていることがわかった。

【0052】

<複酸化物表面のRnの構造解析>

上記実施例のRnドーパ複酸化物及び上記従来例のRn後担持複酸化物について、上述

10

20

30

40

50

の熱エージングを施した後にXRD(X線回折分析)によってCeとNd酸化物のピークを調べた。その結果を図5に示す。同図の「貴金属なし」は、従来例の結果である。

【0053】

同図によれば、実施例では、CeとNd酸化物のピークが「貴金属なし」に比べて低角側にシフトしている。この低角側へのシフトは、Rnの影響と認められ、この結果から、RnがCeとNd酸化物の結晶格子又は原子間に存在している、すなわち、RnがCeとNd酸化物にドーパされていると考えられる。

【0054】

<Rn担持複酸化物における表面Rnの担持状態>

実施例のRnドーパ複酸化物及び従来例のRn後担持複酸化物について、エージング（大気雰囲気中で1000℃の温度に24時間保持）後の粒子表面のTEM（透過型電子顕微鏡）観察を行なった。結果を図6（a）が実施例、（b）が従来例）に示す。同図において丸で囲んだ部位に黒く写っているものがRnである。明確ではないが、従来例の場合、Rnが比較的大きな塊になって分散しているのに対し、実施例ではRnが小さな点になって分散しており、格子点ないしは他の原子間に配置されている、ひいては分散度が高い、ということができる。また、実施例の場合、複酸化物の表面に位置するRnの粒子径は3nm以下であることが理解できる。尚、Rnの粒子径は1nm以下であることが好ましい。

【0055】

<Rn担持複酸化物の比表面積>

実施例のRnドーパ複酸化物及び従来例のRn後担持複酸化物について、そのフレッシュ時及び上記エージング後の比表面積をBET法によって測定した。その結果は表1の通りである。

【0056】

【表1】

| | BET比表面積(m ² /g) | |
|--------|----------------------------|-----|
| | 実施例 | 従来例 |
| フレッシュ時 | 120 | 105 |
| エージング後 | 17 | 8.5 |

実施例はフレッシュ時及びエージング後のいずれにおいても比表面積が従来例よりも大きい。特に実施例はエージング後の比表面積が従来例の2倍あり、耐熱性が高いことがわかる。

【0057】

<Rn担持複酸化物の結晶子径について>

上記実施例のRnドーパ複酸化物及び従来例のRn後担持複酸化物について、フレッシュ時及びエージング後の結晶子径を測定した結果を図7に示す。実施例ではフレッシュ時の結晶子径は従来例よりも少し大きいですが、エージング後の結晶子径は実施例の方が従来例よりも小さくなっている。このように実施例の場合、エージング後でもRnドーパ複酸化物の結晶子径が小さいから、その二次粒子も小さなものになり、その表面積が大きくなることにより、触媒活性の向上に有利になると考えられる。なお、エージング後では結晶子径は10nm～30nmとなっている。

【0058】

<前駆体調製時のアンモニア水の添加・混合速度について>

上記実施例において、前駆体調製ステップ2での上述の原料混合溶液とアンモニア水との混合速度を変えた実施例1、2及び比較例1、2の各Rnドーパ複酸化物を調製し、触

媒の性能評価を行なった。

【0059】

すなわち、実施例1は、上記原料混合溶液に対するアンモニア水50mLの混合速度を50mL/秒（混合開始から混合完了までの時間1秒）、実施例2は0.42mL/秒（混合開始から混合完了までの時間2分）、比較例1は0.17mL/秒（混合開始から混合完了までの時間5分）、比較例2は0.04mL/秒（混合開始から混合完了までの時間20分）とした。なお、実施例1は高速ディスペンサによる混合方式を採用し、実施例2及び比較例1、2は上記原料混合溶液をしながら、これにアンモニア水を滴下していく方式を採用した。

【0060】

これら各例のRnドープ複酸化物を用いて先の実施例で説明した方法により触媒を調製し、同様のエージングを行なった後、モデルガス流通反応装置に取り付け、空燃比リッチのモデル排ガス（温度600℃）を10分間流した後、HC、CO及びNOxの浄化に関するライトオフ温度T50、高温浄化率C400及びC500を測定した。なお、上記C400は触媒入口ガス温度400℃での浄化率である。

【0061】

T50の結果を図8に、C400の結果を図9に、C500の結果を図10にそれぞれ示す。アンモニア水の混合速度が速くなるほど、T50は低くなり、C400及びC500の各々は高くなっている。これから、当該混合速度を速くするほど触媒性能が良くなることわかる。

【0062】

<Nd含有の有無が触媒性能に与える影響>

－実施例3－

硝酸ネオジム(III)含水を添加しないことを除いては上記実施例と同じ方法によりNdを含有しないRnドープ複酸化物を調製し、実施例と同様の方法で触媒を調製した。当該Rnドープ複酸化物はZrO₂を25質量%含有する。

【0063】

－実施例4－

実施例3と同様にして、ZrO₂を80質量%含有し且つNdを含有しないRnドープ複酸化物を調製し、実施例と同様の方法で触媒を調製した。

【0064】

－触媒評価－

先の実施例1及び上記実施例3、4の触媒について、先と同じエージング処理を施した後、モデルガス流通反応装置に取り付け、空燃比リッチのモデル排ガス（温度600℃）を10分間流した後、HC、CO及びNOxの浄化に関するライトオフ温度T50、高温浄化率C400及びC500を測定した。T50の結果を図11に、C400の結果を図12に、C500の結果を図13にそれぞれ示す。

【0065】

T50、C400及びC500のいずれに関しても、Ndを含有する実施例1（ZrCeNdOx：ZrO₂：CeO₂：Nd₂O₃=72.8：24.5：2.6）とNdを含有しない実施例3（ZrO₂25%）とは略同程度の性能を示したが、Ndを含有しない実施例4（ZrO₂80%）は前二者より性能が劣るという結果になっている。

【0066】

Zr-Ce系複酸化物の場合、Ce成分が多い方が酸素吸蔵能が高いことが一般に知られているが、実施例1の場合、Ce成分が少ないにも拘わらず、Ce成分が多い実施例3と同程度の性能を示している。従って、実施例1のように複酸化物にNdを含む場合、このNd成分が少量であっても、Ce成分を多くした場合と同様の効果が得られる、ということができる。

【0067】

<ZrO₂比率が触媒性能に与える影響>

10

20

30

40

50

Ndを含有しないZr-Ce系複酸化物に関し、そのZrO₂含有量が50質量%のもの、75質量%のもの及び100質量%のものを先の実施例3、4と同様にして調製し、実施例と同様の方法で触媒を調製した。そうして、先と同じエージング処理を施した後、モデルガス流通反応装置に取り付け、空燃比リッチのモデル排ガス（温度600℃）を10分間流した後、HC、CO及びNOxの浄化に関するライトオフ温度T50、高温浄化率C400及びC500を測定した。

【0068】

以上により得られた触媒性能データと、上記実施例3、4の同データとを整理して、ZrO₂比率を横軸にとり、T50、C400及びC500をグラフ化した。T50のグラフを図14に、C400のグラフを図15に、C500のグラフを図16にそれぞれ示す

10

【0069】

T50、C400及びC500のいずれに関しても、ZrO₂比率が概ね25質量%及び80質量%のところで最も良くなる傾向が見られる。従って、上記複酸化物におけるZrO₂成分の比率を20～30質量%又は65～90質量%にすることが好ましい、ということができる。

【0070】

<酸素吸蔵特性について>

－Rnドープ複酸化物とRn後担持複酸化物との比較－

上記実施例1のRnドープ複酸化物及び従来例のRn後担持複酸化物について、それぞれアルミナと混合した粒状の試料を調製し、エージング（大気雰囲気下1000℃の温度に24時間加熱）後、酸素過剰雰囲気での酸素吸蔵速度を測定した。実施例1及び従来例のいずれも、測定に供した試料の量は0.05gであり、そのうちの0.016gがアルミナである。

20

【0071】

図17にその測定装置を示す。同図において、符号11は試料（複酸化物）12を保持するガラス管であり、試料12はヒータ13によって所定温度に加熱保持される。ガラス管11の試料12よりも上流側には、O₂、CO及びHeの各ガスをパルス状に供給可能なパルスガス発生装置14が接続され、ガラス管11の試料12よりも下流側には、キャピラリーカラム16を介して質量分析計17が接続され、また、排気部18が設けられている。ガラス管11の試料保持部には温度制御用の熱電対19が取り付けられている。

30

【0072】

測定にあたっては、ガラス管11内の試料温度を500℃に保ち、排気部18から定期的に排気を行ないながら、図18に示すようにO₂パルス（25msのパルス）を15秒毎に発生させ、これを数サイクル行なった後、今度はO₂パルス発生から4秒遅れでCOパルス（50msのパルス）を発生させていくようにした。その間、質量分析計17によって各サイクルにおけるマスナンバー32の信号強度（O₂量）の経時変化を計測するようにした。

【0073】

そうして、図19に示すように、COパルス前の信号強度の経時変化（O₂パルスのみを発生させていた間において試料の酸素吸蔵が飽和し安定した信号強度変化を示すようになったときのデータ）と、COパルス後の信号強度の経時変化（O₂パルス後にCOパルスを発生させるようにしたときの、安定した信号強度変化を示すようになったときのデータ）とを求めた。この場合、COパルス前とCOパルス後の両信号強度に差を生じているのは、その試料が酸素を吸蔵したことによるものである。

40

【0074】

すなわち、COパルス前の信号強度は、酸素吸蔵が飽和した試料を通過してくる酸素の量をみているから、O₂パルスによる酸素量がそのまま反映されている。一方、COパルス後の信号強度は、COパルスによって試料からO₂が放出されてCO₂となり、その放出分だけ新たに酸素が吸蔵されるから、O₂パルスによる酸素量から当該吸蔵分を差し引き

50

た残量が反映されている。よって、COパルス前の信号強度からCOパルス後の信号強度を差し引くと、酸素吸蔵量が得られるものである。なお、試料では、実際には酸素を吸蔵しながら、先に吸蔵した酸素の放出も行なわれているから、ここでいう酸素吸蔵量は見かけの酸素吸蔵量である。

【0075】

図20は上記質量分析計によって求めた実施例1に係る試料（Rnドープ複酸化物+アルミナ）及び従来例に係る試料（Rn後担持複酸化物+アルミナ）の酸素吸蔵速度（1秒間での試料1gあたりの酸素原子の吸蔵モル数）の経時変化を示している。同図によれば、実施例1に係る試料では、従来例に係る試料に比べて、酸素吸蔵速度が速やかに高くなり、また、その最高値も高くなっているとともに、酸素吸蔵量も多くなっている。このような酸素吸蔵特性の違いは以下の理由によると考えられる。

10

【0076】

—酸素吸蔵の推定メカニズム—

すなわち、図21(a)は実施例のRnドープ複酸化物の、図3(b)は従来例のRn後担持例の、各々推定される酸素吸蔵メカニズムを模式的に表したものである。なお、図21ではZr原子及びNd原子の図示は省略している。

【0077】

まず、図21(b)のRn後担持複酸化物では、酸素(O₂)は、複酸化物内部の表面近傍に存する酸素欠損部(O空孔)には酸素イオンとなって吸蔵されるが、複酸化物内部の比較的深い部位に存する酸素欠損部には到達することができず、この酸素欠損部は酸素吸蔵にはあまり利用されていないと考えられる。

20

【0078】

これに対して、図21(a)のRnドープ複酸化物では、酸素(O₂)が酸素イオンとなって複酸化物内部に存するRnに引き寄せられ、このRnを介して複酸化物内部の酸素欠損部に瞬時に移動すると考えられる。また、複酸化物内部にはRnが分散して存在するから、酸素イオンは複酸化物表面から複数のRnを介してホッピング移動し、複酸化物内部の深いところの酸素欠損部に入ると考えられる。このため、Rnドープ複酸化物の場合は、酸素過剰雰囲気になったときの酸素吸蔵速度が速やかに高くなるとともに、この酸素吸蔵速度の最高値も高くなり、また、酸素吸蔵材内部の比較的深いところの酸素欠損部も酸素吸蔵に利用されるから、酸素吸蔵量が多くなると考えられる。

30

【0079】

—アンモニア水混合速度が酸素吸蔵特性に与える影響—

実施例1（混合速度50mL/秒、混合時間1秒）、実施例2（混合速度0.42mL/秒、混合時間2分）及び比較例2（混合速度0.04mL/秒、混合時間20分）の各Rnドープ複酸化物について、アルミナを添加せずにこれら複酸化物単独でのエージング（大気雰囲気下1000℃の温度に24時間加熱）後の酸素吸蔵特性を上述の計測装置によって調べた。結果は図22に示されている。

【0080】

実施例1、2では、吸蔵開始後0.4秒を経過した時点から1.0秒を経過するまでの酸素吸蔵速度が120μmol O/sec・g以上であり、酸素吸蔵速度の最高値が140μmol O/sec・g以上であるのに対して、比較例2では酸素吸蔵速度は最高でも100μmol O/sec・gに達しておらず、酸素吸蔵速度の立上りも実施例に比べて緩やかになっている。

40

【0081】

従って、原料混合溶液とアンモニア水との混合速度が遅くなると、得られる複酸化物におけるRnの分散性が悪くなり、このRnによる酸素吸蔵特性の向上が望めなくなることがわかる。

【0082】

—A/F振動数と排気ガス浄化性能との関係—

上記実施例1（Rnドープ複酸化物）に係る触媒と上記従来例（Rn後担持複酸化物）に係る触媒とについて、エージング（大気雰囲気下1000℃の温度に24時間加熱）後

50

に、先に説明した触媒性能評価方法により、 A/F を 14.7 ± 0.9 で振動させるときの振動数を変化させて、 HC 浄化に関する $T50$ 及び NOx 浄化に関する $C400$ を測定した。モデルガスの空間速度は 60000h^{-1} である。 $T50$ の結果は図23に示され、 $C400$ の結果は図24に示されている。

【0083】

実施例1で特徴的な点は、 2Hz のときは 1Hz に比べて、 $T50$ 及び $C400$ のいずれも格段に良くなっていることである。つまり、従来例でも 2Hz の方が 1Hz よりも良くなっているが、実施例1の方が 1Hz から 2Hz に変化したときの浄化性能の向上度合いが大きい。これは、実施例1の方が酸素吸蔵速度が高く、しかも速やかに高い酸素吸蔵速度になるため、 A/F の変動に対する酸素の吸蔵・放出の応答性が良いため考えられる。

10

【0084】

なお、振動数が高くなったとき(4Hz)は実施例1の高酸素吸蔵速度の効果が顕著には出ていないが、これは、高振動数ではモデルガスの供給源で A/F を変動させても触媒に到達するまでにある程度平準化され、該触媒に接触するモデルガスの A/F は 14.7 近傍になって大きくは変化しないためと考えられる。

【0085】

－空間速度と排ガス浄化性能との関係－

上記実施例1(R ンドーフ複酸化物)に係る触媒と上記従来例(R ん担持複酸化物)に係る触媒とについて、エージング(大気雰囲気中 1000°C の温度に24時間加熱)後に、先に説明した触媒性能評価方法により、空間速度 SV を変化させて、 HC 浄化に関する $T50$ 及び NOx 浄化に関する $C400$ を測定した。 A/F の振動数は 2Hz である。 $T50$ の結果は図25に示され、 $C400$ の結果は図26に示されている。

20

【0086】

実施例1は、 SV が高くなったときの $T50$ の低下度合いが従来例に比べて大きい。従って、高 SV でも実施例1の触媒は優れた低温活性を示すといえることができる。この点にも酸素吸蔵・放出速度の高低が関係していると考えられる。また、 $C400$ に関しては、実施例1及び従来例のいずれも SV が高くなると浄化率が低くなっているが、実施例1の方が従来例よりも高い NOx 浄化性能を示している。従って、実施例1は高 SV でも高い排気ガス浄化性能を呈することがわかる。

30

【0087】

なお、原料混合溶液(酸性溶液)とアンモニア水との混合は0.5秒以内に、さらには0.4秒以内に完了させることができ、これにより、良好な触媒材料を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0088】

【図1】本発明に係る R ンドーフ複酸化物の調製工程を示すフロー図である。

【図2】本発明の実施例及び従来例各々の R ん担持複酸化物の構造を模式的に示す図((a)が実施例、(b)が従来例)である。

【図3】本発明の実施例及び従来例各々のライトオフ温度 $T50$ を示すグラフ図である。

40

【図4】本発明の実施例及び従来例各々の高温浄化率 $C500$ を示すグラフ図である。

【図5】本発明の実施例及び従来例各々の R ん担持複酸化物についてXPSによる表面 R んの結合エネルギーを測定した結果を示すグラフ図である。

【図6】本発明の実施例及び従来例各々のエージング後の R ん担持複酸化物についてその粒子表面のTEM写真((a)が実施例、(b)が従来例)である。

【図7】本発明の実施例及び従来例各々の R ん担持複酸化物の結晶子径を示すグラフ図である。

【図8】本発明の実施例及び比較例各々のライトオフ温度 $T50$ を示すグラフ図である。

【図9】本発明の実施例及び比較例各々の高温浄化率 $C400$ を示すグラフ図である。

【図10】本発明の実施例及び比較例各々の高温浄化率 $C500$ を示すグラフ図である。

50

【図 1 1】本発明の各実施例のライトオフ温度 T_{50} を示すグラフ図である。

【図 1 2】本発明の各実施例の高温浄化率 C_{400} を示すグラフ図である。

【図 1 3】本発明の各実施例の高温浄化率 C_{500} を示すグラフ図である。

【図 1 4】 γ -Ce 系複酸化物の γ - O_2 比率がライトオフ温度 T_{50} に及ぼす影響をみたグラフ図である。

【図 1 5】 γ -Ce 系複酸化物の γ - O_2 比率が高温浄化率 C_{400} に及ぼす影響をみたグラフ図である。

【図 1 6】 γ -Ce 系複酸化物の γ - O_2 比率が高温浄化率 C_{500} に及ぼす影響をみたグラフ図である。

【図 1 7】酸素吸蔵速度の測定装置を示す概略図である。

10

【図 1 8】上記測定装置における O_2 パルス及び CO パルスの発生態様を示すタイムチャート図である。

【図 1 9】上記測定装置の質量分析計で計測されるマスナンバー 32 の信号強度の経時変化を示すグラフ図である。

【図 2 0】実施例 1 に係る試料及び従来例に係る試料の酸素吸蔵速度の経時変化を示すグラフ図である。

【図 2 1】実施例 1 及び従来例各々の Rh 担持複酸化物の酸素吸蔵メカニズムを模式的に示す図 (a) が実施例、(b) が従来例) である。

【図 2 2】実施例 1、2 及び比較例 2 の Rh ドープ複酸化物の酸素吸蔵速度の経時変化を示すグラフ図である。

20

【図 2 3】実施例 1 及び比較例各々の触媒の A/F 振動数と HC の浄化に関する T_{50} との関係を示すグラフ図である。

【図 2 4】実施例 1 及び比較例各々の触媒の A/F 振動数と NO_x 浄化率 (C_{400}) との関係を示すグラフ図である。

【図 2 5】実施例 1 及び比較例各々の触媒の空間速度 SV と HC の浄化に関する T_{50} との関係を示すグラフ図である。

【図 2 6】実施例 1 及び比較例各々の触媒の空間速度 SV と NO_x 浄化率 (C_{400}) との関係を示すグラフ図である。

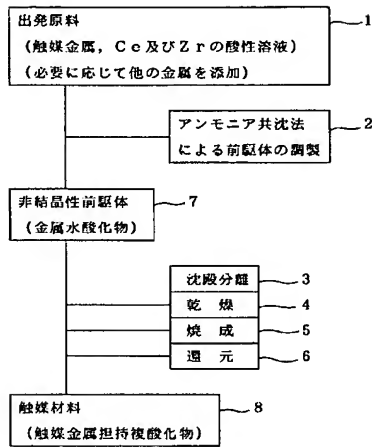
【符号の説明】

【0089】

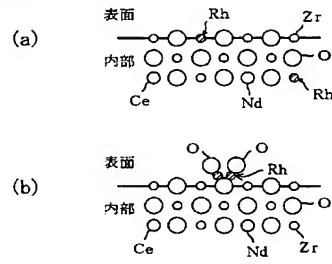
30

- 1 出発原料調製ステップ
- 2 複酸化物前駆体調製ステップ
- 3 沈殿分離ステップ
- 4 乾燥ステップ
- 5 焼成ステップ
- 6 還元ステップ
- 7 非結晶性前駆体
- 8 触媒材料

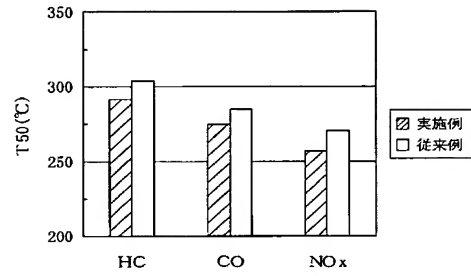
【図 1】



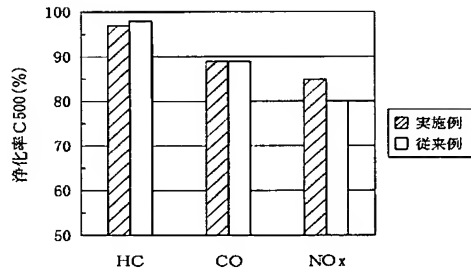
【図 2】



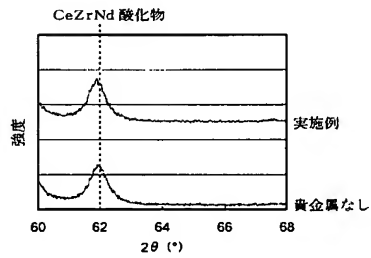
【図 3】



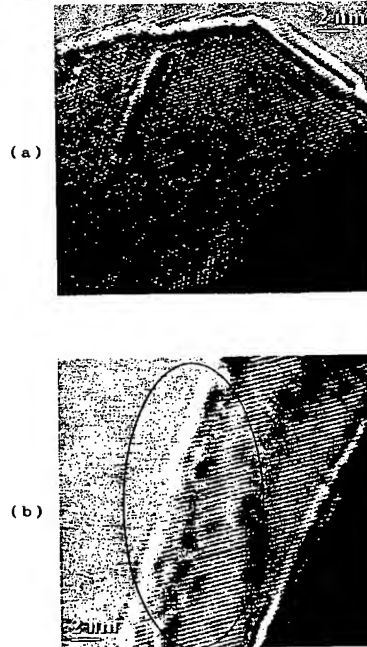
【図 4】



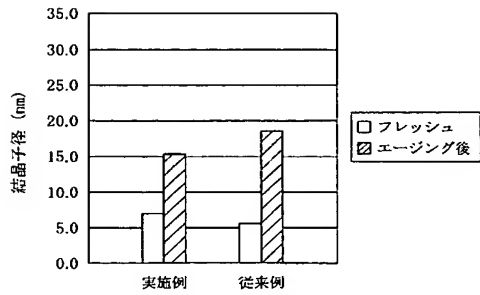
【図 5】



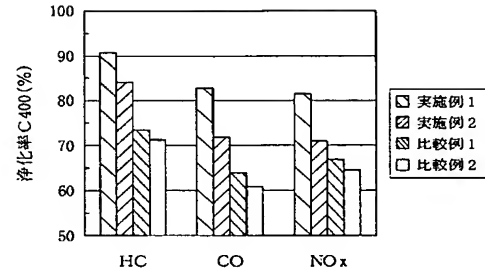
【図 6】



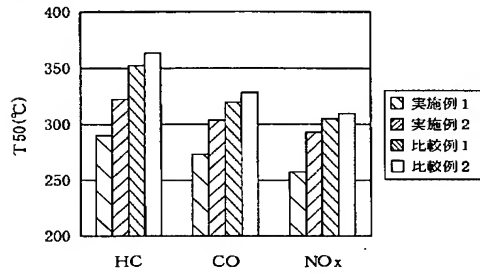
【図 7】



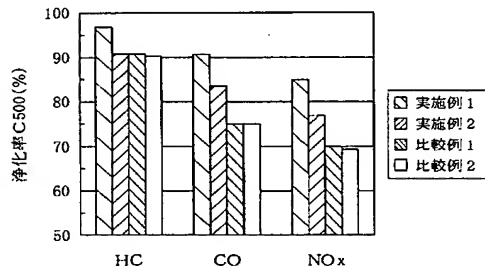
【図 9】



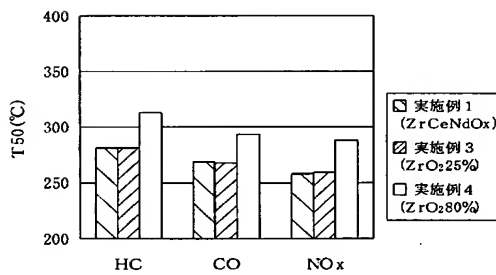
【図 8】



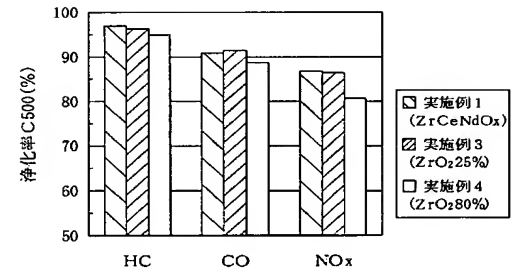
【図 10】



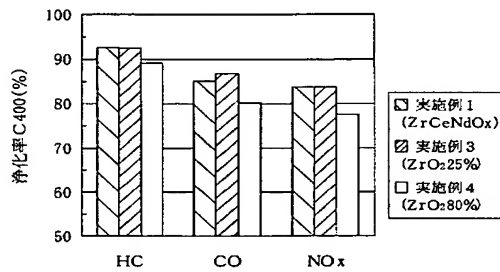
【図 11】



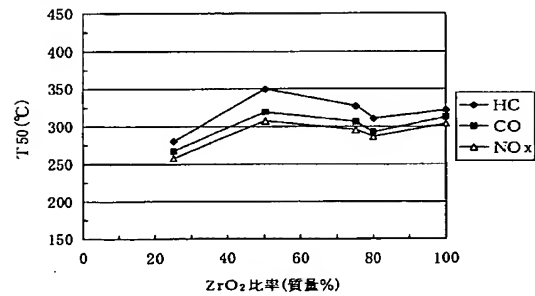
【図 13】



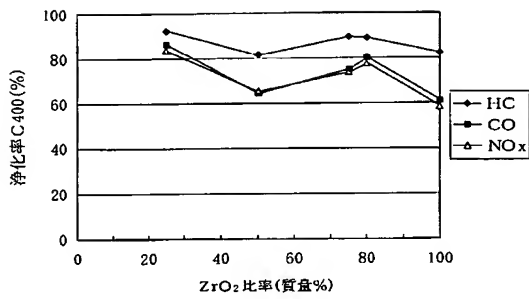
【図 12】



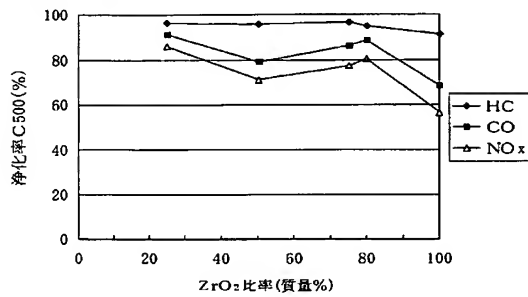
【図 14】



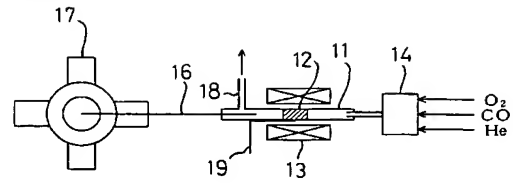
【図15】



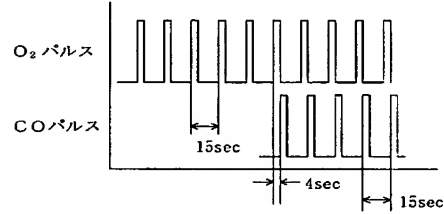
【図16】



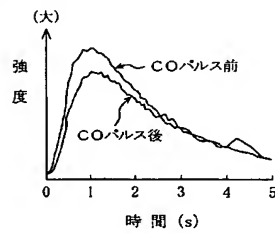
【図17】



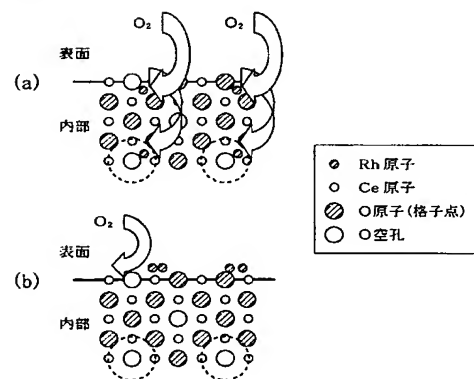
【図18】



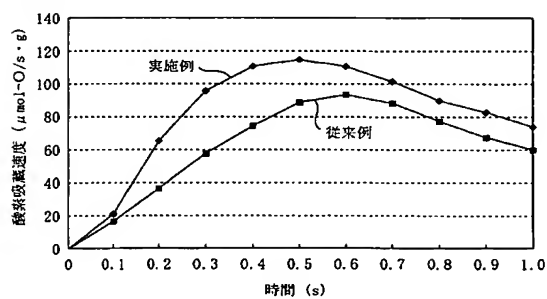
【図19】



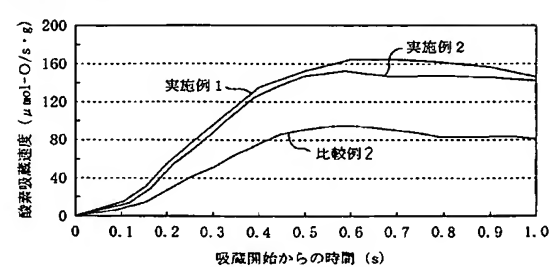
【図21】



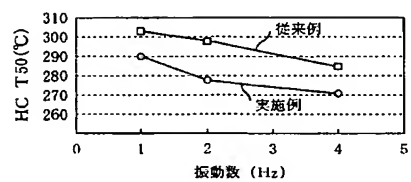
【図20】



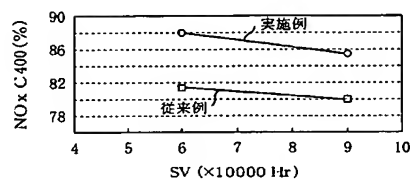
【図22】



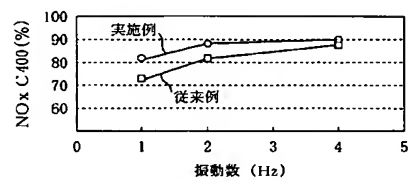
【図 2.3】



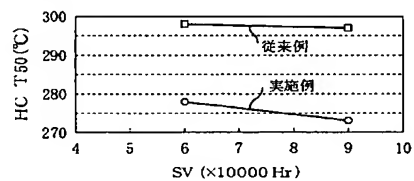
【図 2.6】



【図 2.4】



【図 2.5】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

F 0 1 N 3/10

F 0 1 N 3/10

Σ

F 0 1 N 3/20

F 0 1 N 3/20

D

F 0 1 N 3/28

F 0 1 N 3/28

3 0 1 A

F 0 1 N 3/28

3 0 1 C

B 0 1 D 53/36

1 0 4 A

(72)発明者 岩国 秀治

広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号 マツタ株式会社内

(72)発明者 高見 明秀

広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号 マツタ株式会社内

Fターム(参考) 3G091 AB03 AB06 AB08 BA03 BA08 BA10 BA14 BA15 BA19 BA39
 FA02 FA04 FA12 FB02 FC07 GA06 GB01W GB01Y GB04W GB04Y
 GB05W GB10W GB10Y GB19W HA18
 4D048 AA06 AA13 AA18 AB05 BA03X BA08X BA18X BA19X BA33X BA41X
 BA42X BB02 BB17 DA11 EA04
 4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B BB01C BB06A BB06B BC43A BC43B BC44A
 BC44B BC51A BC51B BC71A BC71B BD01C BD06C CA03 CA09 CA13
 DA06 EA19 EB18X EB18Y EC27 FA01 FA02 FA03 FB05 FB09
 FB30 FC03 FC06 FC08